

## Температурная эволюция доменной структуры и спонтанная униполярность сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$

М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананева КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Россия  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru*

В исходно полидоменных и монодоменизированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  в результате высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания обнаружено существенное увеличение униполярности. Эффект сопровождается проявлением диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости  $\sigma(T)$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ .

## The temperature evolution of the domain structure and the spontaneous unipolarity of strongly doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals

M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, O.V. Makarova

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, 184209, Apatity, Russia*

Rise in unipolarity were detected in originally polydomain and turned to single domain state  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  crystals as the result of high temperature annealing in short-circuit conditions. The effect is accompanied by the appearance of dielectric disperse and anomalies on  $\sigma(T)$  and  $\varepsilon(T)$ .

Монодоменизация кристаллов ниобата лития не приводит к идеальной униполярности и в результате в объёме монодоменизированного кристалла, как правило, содержатся антипараллельные домены.

Процесс монодоменизации обычно представляет собой охлаждение кристалла в постоянном электрическом поле от температур, несколько превышающих точку Кюри  $T_C \sim 1500\text{K}$  и не слишком отличающихся от области плавления. При этом ионная проводимость кристалла (главным образом, по  $\text{Li}^+$ ) превышает  $10^{-4} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ . В этих условиях электроды, полностью обратимые по  $\text{Li}^+$ , неосуществимы. То есть, в электрическом поле фактически происходит твердофазный электролиз кристалла. По сути это электрохимический процесс, который в условиях высокой ионной проводимости в температурной области монодоменизации и неполной обратимости электродом по литию приводит к возникновению градиентов концентраций основных компонентов и образованию антиструктурных кластерных центров, что обуславливает некоторую дестабилизацию электрофизических, ухудшение оптических характеристик, снижение степени униполярности кристалла. Кроме того, образование структурных дефектов может стабилизировать «упрямую» доменную структуру кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Поскольку в процессе проведения процедуры высокотемпературной монодоменизации монокристаллов ниобата лития происходит изменение композиционного состава с возникновением градиента концентрации основных компонентов и антиструктурных кластерных центров, чрезвычайно актуальной задачей является поиск путей достижения монодоменного (униполярного) состояния кристалла без приложения внешнего электрического поля.

Установлено, что в исходно полидоменных кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , легированных в области «пороговых» концентраций примеси ( $\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве) в результате высокотемпературных измерений ( $\sim 300 - 900\text{K}$ ) и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания (температура и время отжига:  $1120 - 1270\text{K}$ , 48 часов), обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. При этом значение измеренного в статическом режиме пьезомодуля  $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$  C/N исходно

полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  превышает максимальные значения, приводимые в справочной литературе для монокристаллов номинально чистых  $\text{LiNbO}_3$ . По-видимому, этот эффект обусловлен неустойчивостью полидоменного состояния в легированном кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  при высокой температуре и проводимости, а также распадом кластеров структуры, стабилизирующих заряженные доменные границы. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта, подобное состояние кристалла можно считать близким к монокристаллу и, следовательно, метастабильным. Эффект увеличения униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости.

Скачкообразные аномалии зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon(T)$ , как и существенное увеличение униполярности в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания наблюдаются и для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , подвергнутых монокристаллизации. Заметное увеличение униполярности, сопровождаемое увеличением значения пьезомодуля  $d_{333}$ , наблюдающееся для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , подвергнутых принудительной монокристаллизации, однозначно указывает на наличие в них «непереключенных» в процессе монокристаллизации остаточных или «упрямых» доменов, которые разрушаются в процессе высокотемпературной обработки без приложения электрического поля.

Наличие аномалий на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости при вполне определенной температуре (в исследованных образцах  $\sim 800 \pm 10\text{K}$ ), говорит о том, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, что приводит к скачкообразной инжекции дополнительных носителей заряда.

При исследовании методами импеданс-спектроскопии и прямыми измерениями поляризационного заряда диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$  в более широком диапазоне концентраций легирующей добавки ( $\sim 4.0\text{--}9.0$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве) показано, что эффект возникновения самопроизвольной униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ , выращенных из расплавов в «пороговой» области концентраций ( $\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве). При этом величина скачка пьезомодуля  $\Delta d_{333}$  линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости  $\Delta \sigma$  вблизи температуры  $T^* \approx 800\text{K}$ . Отличное от кристаллов из области «пороговых» концентраций примеси ( $\sim 5.4 < C_p \leq 6.76$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве) поведение кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , относящиеся к «предпороговому» ( $\sim 4.0 < C_p \leq 5.4$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве) и «послепороговому» ( $\sim 6.8 < C_p \leq 9.0$  мол.%  $\text{ZnO}$  в расплаве) концентрационным участкам, обусловлено, по-видимому, различной структурой и термической устойчивостью полярных кластеров, стабилизирующих доменные границы в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ .

Таким образом, показано, что возможно достижение монокристалльного (сильно униполярного) состояния исходно полидоменных и существенное увеличение степени униполярности предварительно монокристаллизованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  без приложения внешнего электрического поля. При этом величина пьезомодуля  $d_{333}$  монокристаллизованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  существенно увеличивается, а исходно полидоменных возрастает до значений, близких к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для монокристаллов номинально чистых  $\text{LiNbO}_3$ . Следовательно, включение высокотемпературного отжига в закороченном состоянии в технологию исходно полидоменных и предварительно монокристаллизованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , возможно, позволит достигать сильно униполярного состояния без процедуры принудительной монокристаллизации во внешнем электрическом поле.